

ELETTROCHIMICA

DEFINIZIONE

Branca della chimica che studia le reazioni di ossido-riduzione associate alla produzione o all'utilizzo di energia elettrica.

1. DAI REDOX ALL'ELETTROCHIMICA

Le reazioni redox possono:

- generare corrente elettrica → pile (celle galvaniche);
- utilizzare corrente elettrica per far avvenire una reazione → elettrolisi.

Nei sistemi biologici il movimento di ioni tra compartimenti separati da membrane genera differenze di potenziale e rende possibili molti processi.

CELLE GALVANICHE (PILA)

Reazioni redox spontanee che producono energia elettrica.

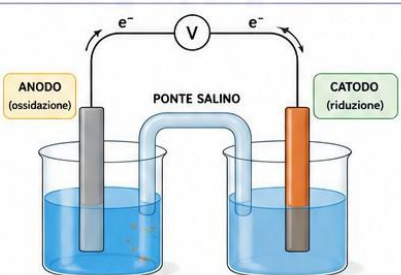


CELLE ELETTROLITICHE (ELETTROLISI)

La corrente elettrica fornita da una sorgente esterna fornisce l'energia necessaria per una reazione redox non spontanea.



ELEMENTI COMUNI



- Gli elettroni fluiscono nel circuito esterno dall'anodo (-) al catodo (+).
- Il ponte salino permette il passaggio di ioni e mantiene l'elettroneutralità delle soluzioni.

2. CONDUTTORI ELETTRICI

Materiali che permettono il passaggio di cariche elettriche con bassa resistenza.

METALLICI

Conducono grazie alla presenza di elettroni liberi nel reticolo metallico.

Esempi: rame, alluminio, argento.



IONICI (O ELETTROLITICI)

Conducono grazie al movimento di ioni in soluzione o allo stato solido.

Esempi: soluzioni saline, acidi, basi, sangue.



GASSOSI

Di norma isolanti, diventano conduttori se ionizzati da scariche elettriche o radiazioni.

Esempi: fulmini, lampade a scarica, plasma.



4. EQUILIBRIO DI DONNAN E LAVORO

In sistemi separati da una membrana permeabile solo ad alcune specie ioniche:

EQUILIBRIO DI DONNAN

Il prodotto delle concentrazioni delle specie diffusibili in un compartimento è uguale al prodotto nell'altro compartimento.

$$(C_1^+ \cdot C_1^-) = (C_2^+ \cdot C_2^-)$$

Il mantenimento di questo equilibrio richiede un lavoro ed è associato ad una variazione di energia libera di Gibbs:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right)$$

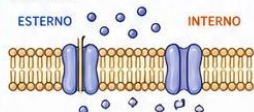
R: costante dei gas

T: temperatura assoluta

C₂, C₁: concentrazioni nei due compartimenti

3. DIFFERENZE DI CONCENTRAZIONE IONICA E POTENZIALE DI MEMBRANA

Comparti diversi (interno ed esterno cellula) hanno concentrazioni ioniche differenti.

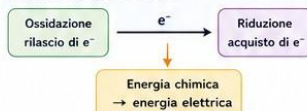


- [Na⁺] alta fuori, bassa dentro
- [K⁺] alta dentro, bassa fuori

La diffusione spontanea degli ioni genera una differenza di potenziale elettrico: → potenziale di diffusione (o potenziale di membrana).

5. DALLO SCAMBIO DIRETTO DI ELETTRONI AL LAVORO ELETTRICO

Se il trasferimento di elettroni è impedito e gli ossidanti e i riducenti sono separati, gli elettroni devono passare attraverso un circuito esterno.



Nei sistemi biologici:
catena respiratoria mitocondriale
→ gradiente di H⁺ → sintesi di ATP
(fosforilazione ossidativa).



6. POTENZIALI DI RIDUZIONE

Ogni coppia redox ha un potenziale standard di riduzione (E°) misurato rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE, 0 V).

INTERPRETAZIONE

- E° più positivo → maggiore tendenza a ridursi (ossidante più forte).
- E° più negativo → maggiore tendenza a ossidarsi (riducente più forte).

ESEMPLI (25 °C)

Coppia redox	E° (V)	
F ₂ / 2 F ⁻	+2,87	Più forte come ossidante
Cu ²⁺ / Cu	+0,34	
2 H ⁺ / H ₂	0,00	
Zn ²⁺ / Zn	-0,76	
Fe ²⁺ / Fe	-0,44	Più forte come riducente

7. FORZA ELETTROMOTRICE E SPONTANEITÀ

La forza elettromotrice standard (ΔE°) di una cella è:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

- Se ΔE° > 0 → reazione spontanea (cella galvanica).
- Se ΔE° < 0 → reazione non spontanea (cella elettrolitica).
- ΔG° = -nFΔE° (n = moli di elettroni scambiati; F = costante di Faraday)

EQUAZIONE DI NERNST (25 °C)

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

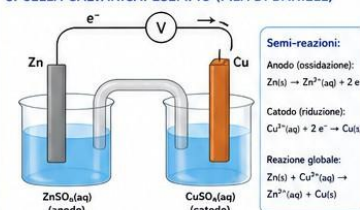
E: potenziale in condizioni non standard (V)

E°: potenziale standard (V)

n: numero di elettroni scambiati

Q: quoziente di reazione

8. CELLA GALVANICA: ESEMPIO (PILA DI DANIELL)



Semi-reazioni:

Anodo (ossidazione):



Catodo (riduzione):

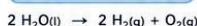


Reazione globale:



9. CELLA ELETTROLITICA: ESEMPIO

Elettrolisi dell'acqua



10. LEGGI DI FARADAY

Collegano la quantità di sostanza trasformata alla quantità di carica elettrica (Q) passata.

1° LEGGE

La massa (m) di sostanza liberata o depositata è proporzionale alla carica elettrica Q:

$$m = k \cdot Q$$

2° LEGGE

A parità di Q, le masse delle sostanze liberate sono proporzionali ai loro equivalenti chimici:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

APPLICAZIONI BIOLOGICHE E BIOMEDICHE



Attività elettrica del cuore e del sistema nervoso: potenziali d'azione, trasmissione sinaptica.



Trasporto attivo degli ioni attraverso le membrane (es. pompa Na⁺/K⁺-ATPasi).



Catena respiratoria mitocondriale: trasferimento di elettroni e gradiente di H⁺ per la sintesi di ATP.



Elettroforesi: separazione di macromolecole cariche (proteine, DNA, RNA) in laboratorio e in diagnostica clinica.